

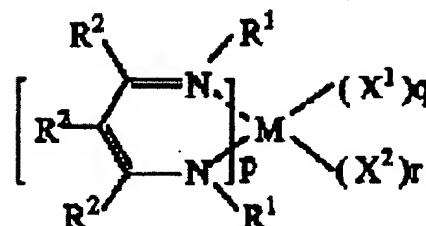
NEW TRANSITION METAL COMPOUND, CATALYTIC COMPONENT FOR ALPHA-OLEF POLYMELYZATION AND CATALYST FOR ALPHA-OLEFIN POLYMELYZATION

Patent number: JP11029610
Publication date: 1999-02-02
Inventor: TSUKAHARA TORU; SUGANO TOSHIHIKO
Applicant: MITSUBISHI CHEM CORP
Classification:
 - international: C08F4/642; C08F10/00
 - european:
Application number: JP19970197894 19970708
Priority number(s):

Abstract of JP11029610

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject new compound capable of copolymerizing olefins including ethylene in high yield and useful as a catalytic component for olefin polymerization.

SOLUTION: This compound is expressed by the formula [M is a IV group transition metal; R<1> and R<2> are each H, a halogen, etc.; X<1> is H, an amide, etc.; X<2> is cyclopentadienyl, etc.; (p) is >=1; (q) and (r) is >=0], such as bis N,N'-(1,3-propanediylidene) dianlylate}zirconium dichloride. A compound of the formula is obtained by mixing a halide of the IV group transition metal with a lithio-form of a ligand in a reaction solvent (e.g. ethyl ether, tetrahydrofurane, etc.), and reacting with each other at -78 to 50 deg.C for 30 min to 24 hr. The compound obtain is isolated and purified by using a solvent, such as methylene chloride, removing insoluble substances, e.g. a lithium halide as decomposed product and by-product, by filtration, and finally, recovering the transition metal compound in the form of powder or crystalline solid from the solution.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-29610

(43)公開日 平成11年(1999) 2月2日

(51)Int.Cl.⁶C 0 8 F 4/642
10/00

識別記号

F I

C 0 8 F 4/642
10/00

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平9-197894

(22)出願日 平成9年(1997) 7月8日

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 塚原 徹

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 菅野 利彦

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74)代理人 弁理士 岡田 数彦

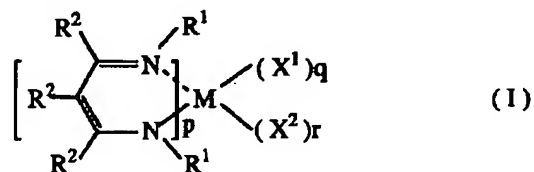
(54)【発明の名称】 新規な遷移金属化合物、 α -オレフィン重合用触媒成分および α -オレフィン重合用触媒

(57)【要約】

【課題】 α -オレフィンの重合触媒成分と成り得る新規な4族遷移金属化合物を提供する。

【解決手段】下記一般式(I)で表される新規な遷移金属化合物。

【化1】

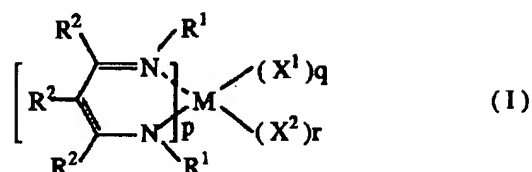


(一般式(I)中、Mは好ましくはジルコニウム、R¹は好ましくはフェニル基、R²は好ましくは水素原子、X¹は好ましくはハロゲン原子、X²は好ましくはシクロペンタジエニル基を表す。pは1以上の整数、q及びrは0以上の整数であり、p、q、rの和は4である。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式（I）で表される新規な遷移金属化合物。

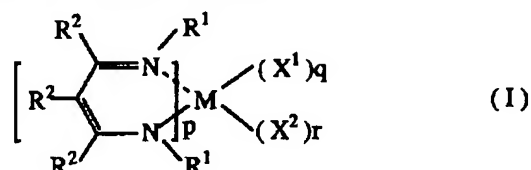
【化1】



（一般式（I）中、Mは4族遷移金属、各R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子または置換されていてもよい炭素数1～20の炭化水素基を表し、そして、隣接するR¹とR²は、互いに結合して環を形成してもよい。X¹は、水素原子、ハロゲン原子、アミド基、置換されていてもよい炭素数1～16の炭化水素基、または、炭素数1～16の炭化水素オキシ基を表す。X²は、シクロペンタジエニル基、置換されていてもよい炭素数5～24のシクロペンタジエニル誘導体を表す。pは1以上の整数、q及びrは0以上の整数であり、p、q、rの和は4である。）

【請求項2】 請求項1記載の遷移金属化合物から成ることを特徴とするα-オレフィン重合用触媒成分。

【請求項3】 請求項1記載の遷移金属化合物から成る触媒成分（A）と、有機アルミニウム化合物（b1）、請求項1記載の遷移金属化合物と反応してそれをカチオンに変換することが可能なイオン性化合物（b2）及びルイス酸（b3）の群から選択される1種または2種以



【0006】一般式（I）中、Mは4族遷移金属、各R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子または置換されていてもよい炭素数1～20の炭化水素基を表し、そして、隣接するR¹とR²は、互いに結合して環を形成してもよい。X¹は、水素原子、ハロゲン原子、アミド基、置換されていてもよい炭素数1～16の炭化水素基、または、炭素数1～16の炭化水素オキシ基を表す。X²は、シクロペンタジエニル基、置換されていてもよい炭素数5～24のシクロペンタジエニル誘導体を表す。pは1以上の整数、q及びrは0以上の整数であり、p、q、rの和は4である。

【0007】そして、本発明の第2の要旨は、上記の遷移金属化合物から成ることを特徴とするα-オレフィン重合用触媒成分に存する。

【0008】更に、本発明の第3の要旨は、請求項1記載の遷移金属化合物から成る触媒成分（A）と、有機ア

ルミウム化合物（b1）、請求項1記載の遷移金属化合物と反応してそれをカチオンに変換することが可能なイオン性化合物（b2）及びルイス酸（b3）の群から選択される1種または2種以上の成分から成る助触媒成分（B）とを含むことを特徴とするα-オレフィン重合用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な遷移金属化合物、α-オレフィン重合用触媒成分およびα-オレフィン重合用触媒に関するものである。

【0002】

【従来の技術】遷移金属化合物としては、2個のシクロペンタジエニル又はその類縁体を支持配位子とするメタロセン化合物が知られている。また、その用途としては、α-オレフィン重合用の均一系触媒が最も広く知られている。この触媒は、一般的に言えば、重合活性が非常に高く、分子量分布が狭い重合体得られると言う特徴がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、新規な4族遷移金属化合物を提供することにより、本発明の他の目的は、エチレンを含む各種のα-オレフィンを高収率で重合することが出来る新規な重合触媒成分および重合触媒を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の第1の要旨は、下記一般式（I）で表される新規な遷移金属化合物に存する。

【0005】

【化2】

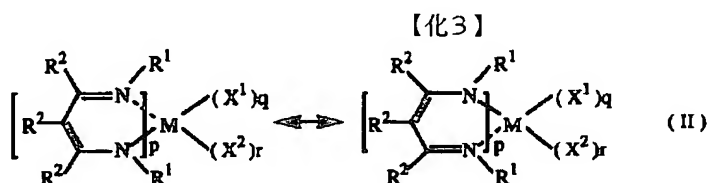
ルミウム化合物（b1）、請求項1記載の遷移金属化合物と反応してそれをカチオンに変換することが可能なイオン性化合物（b2）及びルイス酸（b3）の群から選択される1種または2種以上の成分から成る助触媒成分（B）とを含むことを特徴とするα-オレフィン重合用触媒に存する。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の遷移金属化合物は、請求の範囲1に記載の一般式（I）で表される。

【0010】本発明の遷移金属化合物は次の一般式（I）の様に極限構造で表すことも可能であり、また、一般式（II）中の置換基R¹及びR²の立体的または電子的状況によっては左右の極限構造の一方を採用することもあ。なお、N—Mはσ結合、N---Mは配位結合を表す。

【0011】



【0012】前記の一般式(I)中、Mは4族遷移金属を表し、その種類は、特に制限されないが、好ましくは、チタン、ジルコニウム又はハフニウムであり、更に好ましくはジルコニウムである。

【0013】一般式(I)中、各R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子または置換されていてもよい炭素数1~20の炭化水素基を表す。上記のハロゲン原子としては、クロロ、ブロモ、ヨード、フルオロの各原子が挙げられる。上記の炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、i-ブチル、t-ブチル等のアルキル基、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、イソプロピルフェニル、ジイソプロピルフェニル、t-ブチルフェニル、ジ-t-ブチルフェニル、クロロフェニル、ジクロロフェニル、フルオロフェニル、ジフルオロフェニル、トリフルオロメチルフェニル、ビス(トリフルオロ)フェニル等のアリール基、ベンジル等のアラルキル基、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素置換の炭化水素基、トリメチルシリル等が挙げられる。また、上記の炭化水素基の好ましい炭素は3~16である。

【0014】R¹としては、イソプロピル、t-ブチル、フェニル、フルオロフェニル、トリフルオロフェニル、トリル、ジメチルフェニル、ジイソプロピルフェニル又はt-ブチルフェニルから成る炭化水素基が好ましく、特にフェニル基が好ましい。R²としては、水素原子の他、メチル、エチル、イソプロピル、フェニル、クロロフェニル又はトリルから成る炭化水素基が好ましく、特に水素原子が好ましい。各R¹とR²は、相互に異なってもよく、また、隣接するR¹とR²は、互いに結合して環を形成してもよい。

【0015】一般式(I)中、X¹は、水素原子、ハロゲン原子、アミド基、置換されていてもよい炭素数1~16の炭化水素基、または、炭素数1~16の炭化水素オキシ基を表す。X¹の具体例として、クロロ、ブロモ、ヨード、フルオロ、ジメチルアミド、ジエチルアミド、メチルフェニルアミド、メチル、フェニル、メトキシ、エトキシ、フェノキシ等の原子または基が挙げられる。好ましいX¹は、クロロ等のハロゲン原子である。

【0016】一般式(I)中、X²は、シクロペンタジエニル基、置換されていてもよい炭素数5~24のシクロペンタジエニル誘導体を表す。斯かる誘導体の具体例としては、メチルシクロペンタジエニル、エチルシクロペンタジエニル、n-ブチルシクロペンタジエニル、ジメチルシクロペンタジエニル、トリメチルシクロペンタ

ジエニル、ペンタメチルシクロペンタジエニル等のアルキル置換シクロペンタジエニル、インデニル、メチルインデニル、ジメチルインデニル、トリメチルインデニル、フェニルインデニル、メチルフェニルインデニル、ベンゾインデニル、メチルベンゾインデニル等の置換インデニル、フルオレニル、アズレニル、メチルアズレニル、フェニルアズレニル等が挙げられる。これらの中では、シクロペンタジエニル、アルキル置換シクロペンタジエニル及びインデニルが好ましく、特にシクロペンタジエニルが好ましい。

【0017】一般式(I)中、pは1以上の整数、q及びrは0以上の整数であり、p、q、rの和は4である。pは1又は2、qは2、rは0又は1がそれぞれ好ましい。

【0018】本発明の遷移金属化合物の具体例は次の通りである。

【0019】

【表1】

- (1) ビス{N, N'-(1, 3-プロパンジイリデン)ジアニリナート}ジルコニウムジクロライド
- (2) ビス{N, N'-(1, 3-ジメチル-1, 3-プロパンジイリデン)ジアニリナート}ジルコニウムジクロライド
- (3) ビス{N, N'-(1, 3-プロパンジイリデン)ジトルイジナート}ジルコニウムジクロライド
- (4) ビス{N, N'-(1, 3-ジメチル-1, 3-プロパンジイリデン)ジトルイジナート}ジルコニウムジクロライド
- (5) {N, N'-(1, 3-プロパンジイリデン)ジアニリナート}シクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド

【0020】

【表2】

- (6) {N, N'-(1, 3-ジメチル-1, 3-プロパンジイリデン)ジアニリナート}シクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド
- (7) {N, N'-(1, 3-プロパンジイリデン)ジトルイジナート}シクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド
- (8) {N, N'-(1, 3-ジメチル-1, 3-プロパンジイリデン)ジトルイジナート}シクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド
- (9) {N, N'-(1, 3-プロパンジイリデン)ジアニリナート}メチルシクロペンタジエニルジルコニウム

ジクロライド

(10) {N, N' - (1, 3-ジメチル-1, 3-プロパンジイリデン) ジアニリナート} メチルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド

【0021】

【表3】

(11) {N, N' - (1, 3-プロパンジイリデン) ジトルイジナート} メチルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド

(12) {N, N' - (1, 3-ジメチル-1, 3-プロパンジイリデン) ジトルイジナート} メチルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド

(13) {N, N' - (1, 3-プロパンジイリデン) ジアニリナート} インデニルジルコニウムジクロライド

(14) {N, N' - (1, 3-ジメチル-1, 3-プロパンジイリデン) ジアニリナート} インデニルジルコニウムジクロライド

(15) {N, N' - (1, 3-プロパンジイリデン) ジトルイジナート} インデニルジルコニウムジクロライド

【0022】

【表4】

(16) {N, N' - (1, 3-ジメチル-1, 3-プロパンジイリデン) ジトルイジナート} インデニルジルコニウムジクロライド

(17) {N, N' - (1, 3-プロパンジイリデン) ジアニリナート} フルオレニルジルコニウムジクロライド

(18) {N, N' - (1, 3-ジメチル-1, 3-プロパンジイリデン) ジアニリナート} フルオレニルジルコニウムジクロライド

(19) {N, N' - (1, 3-プロパンジイリデン) ジトルイジナート} フルオレニルジルコニウムジクロライド

(20) {N, N' - (1, 3-ジメチル-1, 3-プロパンジイリデン) ジトルイジナート} フルオレニルジルコニウムジクロライド

【0023】

【表5】

(21) ビス {N, N' - (1, 3-プロパンジイリデン) ジ (ト-ブチルアミナート)} ジルコニウムジクロライド

(22) ビス {N, N' - (1, 3-ジメチル-1, 3-プロパンジイリデン) ジ (ト-ブチルアミナート)} ジルコニウムジクロライド

(23) ビス {N, N' - (1, 3-プロパンジイリデン) ジ (イソプロピルアミナート)} ジルコニウムジクロライド

(24) ビス {N, N' - (1, 3-ジメチル-1, 3-プロパンジイリデン) ジ (イソプロピルアミナート)} ジルコニウムジクロライド

(25) {N, N' - (1, 3-プロパンジイリデン) ジ (ト-ブチルアミナート)} シクロペンタジエニルジル

コニウムジクロライド

【0024】

【表6】

(26) {N, N' - (1, 3-ジメチル-1, 3-プロパンジイリデン) ジ (ト-ブチルアミナート)} シクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド

(27) {N, N' - (1, 3-プロパンジイリデン) ジ (イソプロピルアミナート)} シクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド

(28) {N, N' - (1, 3-ジメチル-1, 3-プロパンジイリデン) ジ (イソプロピルアミナート)} シクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド

(29) {N, N' - (1, 3-プロパンジイリデン) ジ (ト-ブチルアミナート)} メチルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド

(30) {N, N' - (1, 3-ジメチル-1, 3-プロパンジイリデン) ジ (ト-ブチルアミナート)} メチルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド

【0025】

【表7】

(31) {N, N' - (1, 3-プロパンジイリデン) ジ (イソプロピルアミナート)} メチルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド

(32) {N, N' - (1, 3-ジメチル-1, 3-プロパンジイリデン) ジ (イソプロピルアミナート)} メチルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド

(33) {N, N' - (1, 3-プロパンジイリデン) ジ (ト-ブチルアミナート)} インデニルジルコニウムジクロライド

(34) {N, N' - (1, 3-ジメチル-1, 3-プロパンジイリデン) ジ (ト-ブチルアミナート)} インデニルジルコニウムジクロライド

(35) {N, N' - (1, 3-プロパンジイリデン) ジ (イソプロピルアミナート)} インデニルジルコニウムジクロライド

【0026】

【表8】

(36) {N, N' - (1, 3-ジメチル-1, 3-プロパンジイリデン) ジ (イソプロピルアミナート)} インデニルジルコニウムジクロライド

(37) {N, N' - (1, 3-プロパンジイリデン) ジ (ト-ブチルアミナート)} フルオレニルジルコニウムジクロライド

(38) {N, N' - (1, 3-ジメチル-1, 3-プロパンジイリデン) ジ (ト-ブチルアミナート)} フルオレニルジルコニウムジクロライド

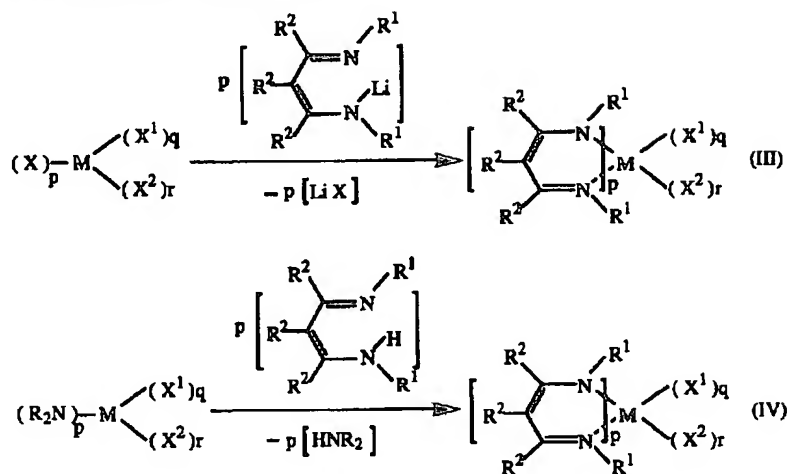
(39) {N, N' - (1, 3-プロパンジイリデン) ジ (イソプロピルアミナート)} フルオレニルジルコニウムジクロライド

(40) {N, N' - (1, 3-ジメチル-1, 3-プロパ

出来る。

【0028】

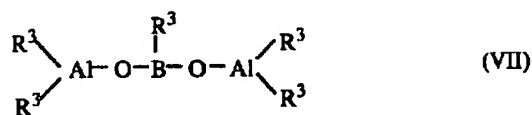
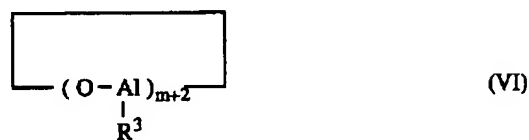
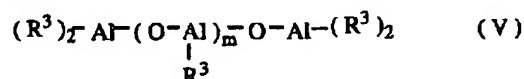
【化4】



属化合物の単離・精製方法としては、前記と同様の方法が挙げられる。

【0032】

【化5】



【0033】上記の各一般式中、 R^3 は、水素原子または炭化水素残基、好ましくは炭素数1~10、更に好ましくは炭素数1~6の炭化水素残基を示す。また、複数の R^3 はそれぞれ同一でも異なってもよい。また、 m は、0~40、好ましくは2~30の整数を示す。

【0034】一般式(V)及び(VI)で表される化合物は、アルモキシランとも呼ばれる化合物であって、一種類のトリアルキルアルミニウム又は二種類以上のトリアルキルアルミニウムと水との反応により得られる。具体的には、(a)一種類のトリアルキルアルミニウムと水から得られる、メチルアルモキシラン、エチルアルモキシラン、プロピルアルモキシラン、ブチルアルモキシラン、イソブチルアルモキシラン、(b)二種類のトリアルキルアルミニウムと水から得られる、メチルエチルアルモキシラン、メチルブチルアルモキシラン、メチルイソブチルアルモキシラン等が例示される。これらの中では、メチルアルモキシラン及びメチルイソブチルアルモキシランが好ましい。

【0031】一般式(IV)で示す合成法は、アミド置換体を利用した合成法であり、通常、反応は次の様に行われる。すなわち、反応溶媒に原料となる4族遷移金属のアミド化物と配位子の β -イミノアミンとを混合して反応させる。この際、反応溶媒としては、例えば、エチルエーテルやテトラヒドロフラン等のエーテル溶媒、ヘキサンやトルエン等の炭化水素溶媒、メチルクロライド等のハロゲン化炭化水素溶媒などが使用される。上記の各成分の混合順序は、特に制限されないが、4族遷移金属のアミド化物に β -イミノアミンを添加するのが好ましい。反応温度は、通常 $-78^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、反応時間は、通常30分から24時間とされる。得られた遷移金

【0035】上記のアルモキサンは、各群内および各群間で複数種併用することも可能である。そして、上記のアルモキサンは、公知の様々な条件下に調製することが出来る。具体的には以下の様な方法が例示できる。

【0036】

【表9】

(a) トルエン、ベンゼン、エーテル等の適当な有機溶剤の存在下、トリアルキルアルミニウムを直接水と反応させる方法

(b) トリアルキルアルミニウムと結晶水を有する塩水和物、例えば、硫酸銅、硫酸アルミニウムの水和物とを反応させる方法

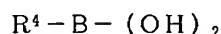
(c) トリアルキルアルミニウムとシリカゲル等に含ませた水分とを反応させる方法

(d) トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムとを混合した後、トルエン、ベンゼン、エーテル等の適当な有機溶剤の存在下、直接水と反応させる方法

【0037】

【表10】

(e) トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムとの混合物と結晶水を有する塩水和物、例えば、硫酸銅、硫酸アルミニウムとの水和物とを加熱反応させる方法



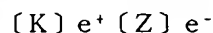
【0041】

【表11】具体的には以下の様な反応生成物が例示できる。

(a) トリメチルアルミニウムとメチルボロン酸の2:1の反応物

(b) トリイソブチルアルミニウムとメチルボロン酸の2:1反応物

(c) トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムとメチルボロン酸の1:1:1反応物



【0044】一般式(IX)中、Kはイオン性のカチオン成分であって、例えば、カルボニウムカチオン、トロピリウムカチオン、アンモニウムカチオン、オキソニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスフォニウムカチオン等が挙げられる。また、それ自身が還元され易い金属の陽イオンや有機金属の陽イオン等も挙げられる。

【0045】上記のカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウム、ジフェニルカルボニウム、シクロヘプタトリエンニウム、インデニウム、トリエチルアンモニウム、トリプロピルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、N,N-ジメチルアニリニウム、ジプロピルアンモニウム、ジシクロヘキシルアンモニウム、トリフェニルホスホニウム、トリメチルホスホニウム、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウム、トリ(メチルフェニル)ホスホニウム、トリフェニルスルホニウム、トリフェニルオキソニウム、トリエチルオキソニウム、ピリリ

(f) シリカゲル等に水分を含浸させ、トリイソブチルアルミニウムで処理した後、トリメチルアルミニウムで追加処理する方法

(g) メチルアルモキサン及びイソブチルアルモキサンを公知の方法で合成し、これら二成分を所定量混合して加熱反応させる方法

(h) ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素溶媒中に硫酸銅5水塩などの結晶水を有する塩とトリメチルアルミニウムとを添加して約-40~40℃の温度条件下に反応させる方法

【0038】反応に使用される水の量は、トリメチルアルミニウムに対するモル比で通常0.5~1.5である。上記の方法で得られたメチルアルモキサンは、線状または環状の有機アルミニウムの重合体である。

【0039】一般式(VII)で表される化合物は、一種類のトリアルキルアルミニウム又は二種類以上のトリアルキルアルミニウムと次の一般式(VIII)で表されるアルキルボロン酸との10:1~1:1(モル比)の反応により得ることが出来る。一般式(V)中、R⁴は、炭素数1~10、好ましくは炭素数1~6の炭化水素残基またはハロゲン炭化水素基を示す。

【0040】

【化6】

(VIII)

(d) トリメチルアルミニウムとエチルボロン酸の2:1反応物

(e) トリエチルアルミニウムとブチルボロン酸の2:1反応物

【0042】また、遷移金属化合物と反応してそれをカチオンに変換することが可能なイオン性化合物としては、一般式(IX)で表される化合物が挙げられる。

【0043】

【化7】

(IX)

ウム、銀イオン、金イオン、白金イオン、銅イオン、パラジウムイオン、水銀イオン、フェロセニウムイオン等が挙げられる。

【0046】上記の一般式(IX)中、Zは、イオン性のアニオン成分であり、遷移金属化合物が変換されたカチオン種に対して対アニオンとなる成分(一般には非配位の成分)である。Zとしては、例えば、有機ホウ素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオン、有機ガリウム化合物アニオン、有機リン化合物アニオン、有機ヒ素化合物アニオン、有機アンチモン化合物アニオン等が挙げられ、具体的には次の化合物が挙げられる。

【0047】

【表12】

(a) テトラフェニルホウ素、テトラキス(3,4,5-トリフルオロフェニル)ホウ素、テトラキス(3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)ホウ素、テトラキ

ス(3,5-ジ(トープチル)フェニル)ホウ素、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素など

(b) テトラフェニルアルミニウム、テトラキス(3,4,5-トリフルオロフェニル)アルミニウム、テトラキス(3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)アルミニウム、テトラキス(3,5-ジ(トープチル)フェニル)アルミニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミニウム等

【0048】

【表13】

(c) テトラフェニルガリウム、テトラキス(3,4,5-トリフルオロフェニル)ガリウム、テトラキス(3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)ガリウム、テトラキス(3,5-ジ(トープチル)フェニル)ガリウム、テトラキス(3,5-ジ(ペンタフルオロ)フェニル)ガリウム等

(d) テトラフェニルリン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)リン等

(e) テトラフェニルヒ素、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ヒ素など

(f) テトラフェニルアンチモン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)アンチモン等

(g) デカボレート、ウンデカボレート、カルバドデカボレート、デカクロロデカボレート、その他、層状粘土アニオン化合物など

【0049】また、ルイス酸、特に遷移金属化合物をカチオンに変換可能なルイス酸としては、種々の有機ホウ素化合物、金属ハロゲン化合物、固体酸などが例示され、その具体的例としては次の化合物が挙げられる。

【0050】

【表14】

(a) トリフェニルホウ素、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ホウ素、トリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素などの有機ホウ素化合物

(b) 塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、ヨウ化アルミニウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、塩化臭化マグネシウム、塩化ヨウ化マグネシウム、臭化ヨウ化マグネシウム、塩化マグネシウムハイドライド、塩化マグネシウムハイドロオキシド、臭化マグネシウムハイドロオキシド、塩化マグネシウムアルコキシド、臭化マグネシウムアルコキシド等の金属ハロゲン化合物

(c) アルミナ、シリカ-アルミナ等の固体酸

【0051】本発明の触媒は、必須成分として前記の触媒成分(A)と助触媒成分(B)とを含むが、トリ低級アルキルアルミニウム、ジ低級アルキルアルミニウムモノハライド、モノ低級アルキルアルミニウムジハライド及び低級アルキルアルミニウムセスキハライド並びにこれらの低級アルキル基の一部が芳香族オキシ基に代わった化合物などを含有することが可能である。

【0052】本発明の触媒は、重合槽の内外において、重合させるべきモノマーの存在下または不存在下、前記の触媒成分(A)と助触媒成分(B)とを接触させることにより調製することが出来る。

【0053】上記の各成分使用量は任意に選択することが出来る。例えば、溶液重合の場合、前記の触媒成分(A)(遷移金属化合物)の使用量は、遷移金属原子として、通常 10^{-7} ~ 10^2 ミリモル/リットル、好ましくは 10^{-4} ~1ミリモル/リットルの範囲とされる。一方、助触媒成分(B)として有機アルミニウム化合物を使用する場合、その使用量は、Al/遷移金属のモル比として、通常10~100000、好ましくは100~20000、更に好ましくは100~10000の範囲とされる。助触媒成分(B)としてイオン性化合物またはルイス酸を使用する場合、その使用量は、対遷移金属のモル比として、通常0.1~1000、好ましくは0.5~100、更に好ましくは1~50の範囲とされる。

【0054】本発明の触媒により重合し得る α -オレフィンには、エチレンも包含し、炭素数2~20、好ましくは2~12の α -オレフィンである。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン等が挙げられる。これらの中では、エチレン、プロピレン、1-ヘキセン又は1-オクテンが好ましく、特に、エチレン、プロピレン又は1-ヘキセンが好ましい。これらの α -オレフィン類は、2種以上を混合して重合に供することが出来る。また、本発明の触媒は、上記の α -オレフィンと共重合可能な他の単量体、例えばブタジエン、1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン等の様な共役または非共役ジエン類の共重合にも有効である。

【0055】本発明の遷移金属化合物、特に、1,3-プロパンジイルリデンジアミンート配位子をもつ遷移金属化合物は、エチレンを初めとする各種の α -オレフィンを高収率で重合することが出来、特に α -オレフィン重合用触媒成分として有用であるが、その多様な反応性により、例えば、ハイドロシリル化、ハイドロアミノ化、水素化などの触媒反応やメタラシクロサイクル等を經由する量論反応にも利用し得る。

【0056】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下の諸例においては、窒素下ないしアルゴン下で脱水処理された溶媒を使用した。また、助触媒成分として使用したメチルアルモキサン(MAO)は、東ソー・アクゾ社製の商品「MMAO」(トルエン溶液、Al含量5.3重量%)

である。また、表記した重合活性とは金属1g当たりの得られたポリマーの重量である。

【0057】合成例1(マロンアルデヒドビス(フェニルイミン)の合成):マロンアルデヒドビス(フェニルイミン)モノハイドロクロライド(アルドリッチ社製)4.023gをエタノール30mL中に懸濁させた。ここにエタノール20mLに溶かした $t\text{-BuOK}$ 1.838gを室温で加えた。このまま2時間攪拌した後、1時間加熱還流した。溶媒を減圧除去し、メチレンクロライド25mLを使用し、黄色溶液から KCl を濾別した。メチレンクロライドを減圧にて除去し、残った黄色固体をエタノール12mLで洗浄した。減圧乾燥した後、目的のマロンアルデヒドビス(フェニルイミン)を得た。収率は90重量%であった。

【0058】実施例1(ビス{N, N'-(1, 3-プロパンジイルリデン)ジアニリナート}ジルコニウムジクロライドの合成):Ar気流下、合成例1で得たマロンアルデヒドビス(フェニルイミン)625mgと $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ (Z. Anorg. Allg. Chem., 1995, 2021に基づいて合成)553mgの混合物にメチレンクロライド約20mLを -78°C にて加えたところ、黄色の均一溶液となった(なお、上記THFはテトラヒドロフランを示す)。15分このままで攪拌した後、ドライアイスバスを外し室温で反応を45分を行った。その後、加熱還流を3時間行った。その過程でオレンジ固体が析出した。この反応液を放冷してから減圧で溶媒を約5mLに濃縮した後、エチルエーテル約5mLを加え、 -15°C で結晶化を行った。オレンジ固体を濾過にて分け、エチルエーテル5mLで洗浄した。減圧乾燥して目的のビス{N, N'-(1, 3-プロパンジイルリデン)ジアニリナート}ジルコニウムジクロライドを得た。収率は56%重量であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ のケミカルシフトは次の通りであった。

【0059】270MHz, CDCl_3 (ppm) 5.17 (t, 2H, $\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}$)、6.9~7.4 (m, 24H, フェニル及び $\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}$)

【0060】実施例2({N, N'-(1, 3-プロパンジイルリデン)ジアニリナート}シクロペンタジエニルジルコニウムジクロライドの合成):Ar気流下、 -78°C でマロンアルデヒドビス(フェニルイミン)モノハイドロクロライド0.360gのエチルエーテルスラリー15mLにn-ブチルリチウム(1.63mol/Lのヘキサン溶液)1.8mLを加えた。この温度で10分、更に室温で1時間攪拌し黄色のスラリーを得た。これを別に調製したシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロライド0.360gのエチルエーテルスラリー15mLに -78°C にて加えた。この温度で10分、更に室温で2時間反応させた。減圧にて溶媒を除去し、メチレンクロライド抽出にて錯体と塩化リチウムを分けた。メチレンクロライド溶液を固体が析出するまで濃縮し、

-15°C にて結晶化を行った。濾過にて錯体を分け、これを減圧で乾燥した。目的の{N, N'-(1, 3-プロパンジイルリデン)ジアニリナート}シクロペンタジエニルジルコニウムジクロライドがオレンジ色固体として得られた。収率は31重量%であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ のケミカルシフトは次の通りであった。

【0061】270MHz, CDCl_3 (ppm) 5.83 (t, 1H, $\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}$)、6.33 (s, 5H, シクロペンタジエニル)、7.27~7.50 (m, 10H, フェニル)、7.77 (d, 2H, $\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}$)

【0062】実施例3(エチレンの重合):窒素下、内容積1Lのオートクレーブにトルエン500mLを入れ 40°C に昇温した。ここにMAO5.9mL、実施例1で得られた錯体のトルエン溶液3mL(錯体量:6 μmol)をこの順に加えた。オートクレーブ内をエチレン置換し、水素60mLを加えた後に 70°C に昇温した。エチレン圧を8kg/cm²・Gとし1時間重合を行った。得られたポリマーを濾過にて分別し、熱風下で乾燥した。ポリマー収量は4.0g、重合活性は8800g(PE)/g(Zr)、ポリマーの融点(Tm)は135.6 $^\circ\text{C}$ であった。

【0063】実施例4(エチレンの重合):実施例3において、実施例1で得られた錯体の代わりに実施例2で得られた錯体を4.7 μmol 使用した以外は、実施例3と同様にエチレンの重合を行った。ポリマー収量は5.67g、重合活性は13200g(PE)/g(Zr)、ポリマーの融点(Tm)は133.1 $^\circ\text{C}$ であった。

【0064】実施例5(エチレンと1-ヘキセンの共重合):窒素下、内容積1Lのオートクレーブにトルエン500mLを入れ 40°C に昇温した。ここに1-ヘキセン20mL、MAO5.9mL、実施例2で得られた錯体のトルエン溶液3mL(錯体量:3 μmol)をこの順に加えた。オートクレーブ内をエチレンで置換し、水素60mLを加えた後に 70°C に昇温した。エチレン圧を8kg/cm²・Gとし1時間重合を行った。得られたポリマーを濾過にて分別し、熱風下で乾燥した。ポリマー収量は6.8g、重合活性は25000g(PE)/g(Zr)、ポリマーの融点(Tm)は127.6 $^\circ\text{C}$ であった。

【0065】実施例6(エチレンと1-ヘキセンの共重合):実施例5において、実施例1で得た錯体を3 μmol 使用した以外は、実施例5と同様に共重合を行なった。ポリマー収量は1.2g、重合活性は4400g(PE)/g(Zr)、ポリマーの融点(Tm)は126.2 $^\circ\text{C}$ であった。

【0066】

【発明の効果】以上説明した本発明によれば、特に α -オレフィンを高収率で重合することが出来る触媒成分として有用な新規な4族遷移金属化合物が提供される。